



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C08L 57/00, C08F 8/30, C08K 5/17, B27N 1/02, B05D 1/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/31059</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. August 1997 (28.08.97)</p>		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 55%; vertical-align: top; padding: 5px;"><p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00768</p><p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1997 (19.02.97)</p><p>(30) Prioritätsdaten: 196 06 393.0 21. Februar 1996 (21.02.96) DE</p><p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p><p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RECK, Bernd [DE/DE]; Beim Bergtor 14, D-67269 Grünstadt (DE). WISTUBA, Eckhardt [DE/DE]; Im Obergarten 7, D-67098 Bad Dürkheim (DE). BECKERLE, Wilhelm, Friedrich [DE/DE]; Beethovenstrasse 20 1/2, D-67240 Bobenheim-Roxheim (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Grünerstrasse 14, D-67061 Ludwigshafen (DE). RUPANER, Robert [DE/DE]; Berliner Strasse 19, D-67059 Ludwigshafen (DE). HUMMERICH, Rainer [DE/DE]; Großer Riedweg 17, D-67551 Worms (DE).</p><p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p></td><td style="width: 45%; vertical-align: top; padding: 5px;"><p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p><p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p></td></tr></table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00768</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1997 (19.02.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 06 393.0 21. Februar 1996 (21.02.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RECK, Bernd [DE/DE]; Beim Bergtor 14, D-67269 Grünstadt (DE). WISTUBA, Eckhardt [DE/DE]; Im Obergarten 7, D-67098 Bad Dürkheim (DE). BECKERLE, Wilhelm, Friedrich [DE/DE]; Beethovenstrasse 20 1/2, D-67240 Bobenheim-Roxheim (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Grünerstrasse 14, D-67061 Ludwigshafen (DE). RUPANER, Robert [DE/DE]; Berliner Strasse 19, D-67059 Ludwigshafen (DE). HUMMERICH, Rainer [DE/DE]; Großer Riedweg 17, D-67551 Worms (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00768</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1997 (19.02.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 06 393.0 21. Februar 1996 (21.02.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RECK, Bernd [DE/DE]; Beim Bergtor 14, D-67269 Grünstadt (DE). WISTUBA, Eckhardt [DE/DE]; Im Obergarten 7, D-67098 Bad Dürkheim (DE). BECKERLE, Wilhelm, Friedrich [DE/DE]; Beethovenstrasse 20 1/2, D-67240 Bobenheim-Roxheim (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Grünerstrasse 14, D-67061 Ludwigshafen (DE). RUPANER, Robert [DE/DE]; Berliner Strasse 19, D-67059 Ludwigshafen (DE). HUMMERICH, Rainer [DE/DE]; Großer Riedweg 17, D-67551 Worms (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: FORMALDEHYDE-FREE BINDER FOR MOULDINGS</p> <p>(54) Bezeichnung: FORMALDEHYDFREIE BINDEMittel FÜR FORMKÖRPER</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Disclosed is the use of a formaldehyde-free aqueous binder as a binder for sustainable raw materials in the form of fibres, chips or particles for making mouldings, said binder containing: A) a polymer obtained by radical polymerisation consisting to the extent of 5 to 100 wt% of an ethylenically unsaturated acid anhydride or bicarboxylic acid, the carboxylic acid groups of which can form an anhydride group, and B) an alkanol amine with at least two hydroxyl groups.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verwendung eines formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittels, enthaltend: A) ein durch radikalische Polymerisation erhaltenes Polymerisat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, besteht, und B) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, als Bindemittel für nachwachsende Rohstoffe in Form von Fasern, Schnitzeln oder Spänen zur Herstellung von Formkörpern.</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-top: 10px;"><p><i>Verfestigung geht bei niedrigerer Temp. als normal ab und wenn Wasser weg = die Masse -> Wasser die Verfestigung (Verfestigung)</i></p><p><i>wir</i></p><p><i>Carboxyl-Gruppe verliert</i></p></div>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Formaldehydfreie Bindemittel für Formkörper

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von formaldehydfreien Bindemitteln zur Herstellung von Formkörpern und Platten aus feinteiligen, nativen Materialien z.B. Holzspänen, Holzfasern, Sisalfasern, Jutefasern, Flachsfasern oder Korkschnitzeln.

10

Zur Herstellung von Formkörpern, z.B. Platten aus derartigen nachwachsenden Rohstoffen werden vielfach Formaldehyd-Kondensationsharze als Bindemittel eingesetzt. Nachteilig an diesen Bindemitteln ist die Emission von Formaldehyd sowohl bei der Herstellung der Platten und Formkörper als auch bei deren späteren Gebrauch.

Aus EP 445 578 sind Formkörper aus feinteiligen Materialien (u.a. auch Holzfasern) bekannt, in denen Kondensationsprodukten aus einem, wenigstens eine hochmolekulare Polycarbonsäure und wenigstens ein mehrwertiges Amin, Alkanolamin oder einen mehrwertigen Alkohol enthaltenden Gemisch, als Bindemittel verwendet werden. Als hochmolekulare Polycarbonsäuren werden Polyacrylsäure, Poly(Methylmethacrylat-co-n-Butylacrylat-co-Methacrylsäure) und Poly(Methylmethacrylat-co-Methacrylsäure) beschrieben. Als mehrwertige Alkohole bzw. Alkanolamine werden 2-Hydroxymethylbutandiol-1,4-Trimethylolpropan, Glycerin, Poly(Methylmethacrylat-co-Hydroxypropylacrylat), Diethanolamin und Triethanolamin eingesetzt. Maleinsäure wird als ein mögliches Comonomer zur Herstellung der hochmolekularen Polycarbonsäuren genannt, die Verwendung von maleinsäurehaltigen Copolymerisaten wird aber nicht näher beschrieben. Vorzugsweise werden α,β -ungesättigte Carbonsäuren verwendet. Die Verwendung von Triethanolamin als Vernetzer wird zwar in einem Beispiel genannt, aber nur in Kombination mit einer aus einer Emulsionspolymerisation hervorgehenden wäßrigen Dispersion eines Copolymeren aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure.

Die Wasserfestigkeiten der in EP 445 578 beschriebenen Formkörper aus Holzfasern lassen jedoch sehr zu wünschen übrig.

40

Aus der EP 583 086 sind formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel zur Herstellung mechanisch stabiler, wärmeresistenter Glasfaservliese bekannt. Die Bindemittel enthalten Polycarbonsäuren, Polyole und einen Phosphor-enthaltende Reaktionsbeschleuniger. Ein Einsatz der Bindemittel zur Bindung feinteiliger, nativer Materialien wird nicht erwähnt.

45

EP 651 088 betrifft die Verfestigung von Zellulose-Substraten, insbesondere Faservliesen, mit wäßrigen Zusammensetzungen aus Polycarbonsäuren, Polyolen und phosphorhaltigen Beschleunigern. Die Bindemittel enthalten notwendigerweise phosphorhaltige Verbindungen wie z.B. Natrium-hypophosphit monohydrat als Reaktionsbeschleuniger.

Die Herstellung von Formkörpern, insbesondere Spanplatten wird als mögliche Verwendung genannt; die Verwendung von Maleinsäure- bzw. Maleinsäureanhydrid enthaltenden Copolymerisaten zusammen mit Alkanolaminen für diesen Zweck wird jedoch nicht offenbart.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, formaldehydfreie Bindemittel für die Herstellung von Platten und Formkörpern aus feinteiligen nativen Materialien zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Reaktivität aufweisen.

Die damit hergestellten Formkörper und Platten sollen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine niedrige Wasserquellbarkeit, aufweisen.

Demgemäß wurde die Verwendung eines formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittels, enthaltend

A) ein durch radikalische Polymerisation erhaltenes Polymerisat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, besteht und

30

B) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen,

als Bindemittel für nachwachsende Rohstoffe in Form von Fasern, Schnitzeln oder Spänen zur Herstellung von Formkörpern gefunden.

35

Gefunden wurden auch Formkörper, die durch vorstehende Verwendung erhältlich sind.

Das wäßrige Bindemittel enthält ein Polymerisat A), welches zu 5 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, aufgebaut ist (im folgenden Monomere a) genannt).

45

Als Säureanhydride sind Dicarbonsäureanhydride bevorzugt. Geeignete ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sind im allgemeinen solche mit Carbonsäuregruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen. Die Carbonsäuregruppen können auch in Form ihrer Salze vorliegen.

5

Als Monomere a) werden bevorzugt Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Norbornendicarbonsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, deren Alkali- und Ammoniumsalze oder Mischungen daraus. Besonders bevorzugt sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid.

Neben Monomeren a) kann das Polymerisat noch Monomere b) enthalten.

15 Als Monomere b) können beispielsweise eingesetzt werden:

Monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, (Monomere b₁), wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Maleinsäuremonomethylester, deren Mischungen bzw. deren Alkali- und Ammoniumsalze.

Lineare 1-Olefine, verzweigt-kettige 1-Olefine oder cyclische Olefine (Monomere b₂), wie z.B. Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Penten, Cyclopenten, Hexen, Cyclohexen, Octen, 2,4,4-Trimethyl-1-penten gegebenenfalls in Mischung mit 2,4,4-Trimethyl-2-penten, C₈-C₁₀-Olefin, 1-Dodecen, C₁₂-C₁₄-Olefin, Octadecen, 1-Eicosen (C₂₀), C₂₀-C₂₄-Olefin; metallocenkatalytisch hergestellte Oligoolefine mit endständiger Doppelbindung, wie z.B. Oligopropen, Oligohexen und Oligooctadecen; durch kationische Polymerisation hergestellte Olefine mit hohem α -Olefin-Anteil, wie z.B. Polyisobuten.

Vinyl- und Allylalkylether mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten wie eine Hydroxylgruppe, eine Amino- oder Dialkylaminogruppe oder eine bzw. mehrere Alkoxygruppen tragen kann (Monomere b₃), wie z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Isobutylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Vinylcyclohexylether, Vinyl-4-hydroxybutylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butyl-amino)ethylvinylether, Methyldiglykolvinylether sowie die entsprechenden Allyl ether bzw. deren Mischungen.

Acrylamide und alkylsubstituierte Acrylamide (Monomere b₄), wie z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid.

- 5 Sulfogruppenhaltige Monomere (Monomere b₅), wie z.B. Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonat, Vinylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, deren entsprechende Alkali- oder Ammoniumsalze bzw. deren Mischungen.
- 10 C₁- bis C₈-Alkylester oder C₁- bis C₄-Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure oder Ester von mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure (Monomere b₆), wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Maleinsäuredibutylester,
- 20 Ethylidiglykolacrylat, Methylpolyglykolacrylat (11 EO), (Meth)acrylsäureester von mit 3,5,7,10 oder 30 Mol Ethylenoxid umgesetztem C₁₃/C₁₅-Oxoalkohol bzw. deren Mischungen.
- Alkylaminoalkyl(meth)acrylate oder Alkylaminoalkyl(meth)acrylamide oder deren Quaternisierungsprodukte (Monomere b₇), wie z.B. 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat-chlorid, 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid.
- 30

- Vinyl- und Allylester von C₁- bis C₃₀-Monocarbonsäuren (Monomere b₈), wie z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylnonoat, Vinyldecanoat, Vinylpivalat, Vinylpalmitat, Vinylstearat, Vinyl-laurat.
- 35

Als weitere Monomere b₉ seien noch genannt:

- 40 N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, Styrol, α-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, Butadien, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, Allylalkohol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Diallyldimethylammoniumchlorid,
- 45 Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Acrolein, Methacrolein und Vinylcarbazol bzw. Mischungen davon.

Das Polymerisat kann neben Monomeren a) noch 0 bis 95 Gew.-% Monomere b enthalten. Bevorzugt enthält das Polymerisat neben Monomeren a) noch Monomere b in Mengen von 50 bis 95, besonders bevorzugt von 60 bis 90 Gew.-%.

5

Bevorzugte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Cyclopenten, Methylvinylether, Ethylvinylether, Acrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylacetat, Styrol, Butadien, Acrylnitril bzw. Mischungen davon.

10

Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethen, Acrylamid, Styrol und Acrylnitril bzw. Mischungen davon.

Ganz besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Acrylamid bzw. Mischungen davon.

15

Die Polymerisate können nach üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z.B. durch Substanz-, Emulsions-, Suspensions-, Dispersions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Bei den genannten Polymerisationsverfahren wird bevorzugt unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z.B. Rührkessel, Rührkesselskaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Kneter. Bevorzugt wird nach der Methode der Lösungs-, Emulsions-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation gearbeitet. Besonders bevorzugt sind die Methoden der Lösungs- und Emulsionspolymerisation. Die Polymerisation kann in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie z.B. Toluol, o-Xylol, p-Xylol, Cumol, Chlorbenzol, Ethylbenzol, technischen Mischungen von Alkylaromaten, Cyclohexan, technischen Aliphatenmischungen, Aceton, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykolen und Glykolderivaten, Polyalkylenglykolen und deren Derivate, Diethylether, tert.-Butylmethylether, Essigsäuremethylester, Isopropanol, Ethanol, Wasser oder Mischungen wie z.B. Isopropanol/Wasser-Mischungen ausgeführt werden. Vorzugsweise wird als Lösungs- oder Verdünnungsmittel Wasser gegebenenfalls mit Anteilen bis zu 60 Gew.-% an Alkoholen oder Glykolen verwendet. Besonders bevorzugt wird Wasser eingesetzt.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen von 20 bis 300, vorzugsweise von 60 bis 200°C durchgeführt werden. Je nach Wahl der Polymerisationsbedingungen lassen sich gewichtsmittlere Molekulargewichte z.B. von 800 bis 5 000 000, insbesondere von 1 000 bis 1 000 000 einstellen. Bevorzugt liegen die gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w im Bereich von 2000 bis 400 000. M_w wird bestimmt durch Gelpermeationschromatographie.

45

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen bis zu 30, vorzugsweise 0,05 bis 15, besonders bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren. Bei mehrkomponentigen Initiatorsystemen (z.B. Redox-Initiatorsystemen) beziehen sich die vorstehenden Gewichtsangaben auf die Summe der Komponenten.

Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxidisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dilauroylperoxid, Methylethylketonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxidisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure).

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxidisulfat. Für die Polymerisation in wäßrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Solche Redox-Initiatorsysteme enthalten mindestens eine peroxidhaltige Verbindung in Kombination mit einem Redox-Coinitiator z.B. reduzierend wirkenden Schwefelverbindungen, beispielsweise Bisulfite, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen. So kann man Kombinationen von Peroxidisulfaten mit Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogensulfiten einsetzen, z.B. Ammoniumperoxidisulfat und Ammoniumdisulfit. Die Menge der peroxidhaltigen Verbindung zum Redox-Coinitiator beträgt 30:1 bis 0,05:1.

In Kombination mit den Initiatoren bzw. den Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden, z.B. Salze von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium und Mangan. Geeignete Salze sind z.B. Eisen-II-sulfat, Kobalt-II-chlorid, Nickel-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid. Bezogen auf Monomeren wird das reduzierend wirkende Übergangsmetallsalz in einer Konzentration von 0,1 ppm bis 1 000 ppm eingesetzt. So kann man Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit Eisen-II-Salzen ein-

setzen, wie beispielsweise 0,5 bis 30 % Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm Mohrsches Salz.

Auch bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln können
5 in Kombination mit den obengenannten Initiatoren Redox-Coinitiatoren und/oder Übergangsmetallkatalysatoren mitverwendet werden, z.B. Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch lösliche Komplexe von Schwermetallen, wie Kupfer, Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel und Chrom. Die üblicherweise verwendeten Mengen an
10 Redox-Coinitiatoren bzw. Übergangsmetallkatalysatoren betragen hier üblicherweise etwa 0,1 bis 1 000 ppm, bezogen auf die eingesetzten Mengen an Monomeren.

Falls die Reaktionsmischung an der unteren Grenze des für die Polymerisation in Betracht kommenden Temperaturbereiches anpolymerisiert und anschließend bei einer höheren Temperatur auspolymerisiert wird, ist es zweckmäßig, mindestens zwei verschiedene Initiatoren zu verwenden, die bei unterschiedlichen Temperaturen zerfallen, so daß in jedem Temperaturintervall eine ausreichende
20 Konzentration an Radikalen zur Verfügung steht.

Um Polymerisate mit niedrigem mittleren Molekulargewicht herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, C₁- bis C₄-Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Hydroxylammoniumsalze
30 wie Hydroxylammoniumsulfat, Ameisensäure, Natriumbisulfit oder Isopropanol. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren eingesetzt. Auch durch die Wahl des geeigneten Lösungsmittels kann auf das mittlere Molekulargewicht Einfluß genommen werden. So führt
35 die Polymerisation in Gegenwart von Verdünnungsmitteln mit benzyllischen H-Atomen zu einer Verringerung des mittleren Molekulargewichtes durch Kettenübertragung.

Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Vernetzern zu arbeiten. Solche Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens zweiwertigen gesättigten Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Hexandiol-1,4-diacrylat, Hexandiol-1,4-dimethacrylat, Neopentylglykoldi-

acrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 3-Methylpentandioldi-
acrylat und 3-Methylpentandioldimethacrylat. Auch die Acrylsäure-
und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als 2 OH-Gruppen
können als Vernetzer eingesetzt werden, z.B. Trimethylolpropan-
5 triacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat. Eine weitere
Klasse von Vernetzern sind Diacrylate oder Dimethacrylate von
Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit Molekularge-
wichten von jeweils 200 bis 9 000. Polyethylenglykole bzw. Poly-
propylenglykole, die für die Herstellung der Diacrylate oder
10 Dimethacrylate verwendet werden, haben vorzugsweise ein Moleku-
largewicht von jeweils 400 bis 2 000. Außer den Homopolymerisaten
des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Block-
copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Copolymeri-
sate aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden, die die
15 Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten statistisch verteilt ent-
halten. Auch die Oligomeren des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids
sind für die Herstellung der Vernetzer geeignet, z.B. Diethylen-
glykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykol-
diacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldi-
20 acrylat und/oder Tetraethylenglykoldimethacrylat.

Als Vernetzer eignen sich weiterhin Vinylacrylat, Vinylmeth-
acrylat, Vinylitaconat, Adipinsäuredivinylester, Butandiol-
divinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Allylacrylat,
25 Allylmethacrylat, Pentaerithrittriallylether, Triallylsaccharose,
Pentaallylsaccharose, Pentaallylsucrose, Methylenbis(meth)acryl-
amid, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylenharnstoff, Divinyl-
benzol, Divinyldioxan, Triallylcyanurat, Tetraallylsilan, Tetra-
vinylsilan und Bis- oder Polyacrylsiloxane (z.B. Tegomere® der
30 Th. Goldschmidt AG). Die Vernetzer werden vorzugsweise in Mengen
von 10 ppm bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden
Monomere, eingesetzt.

Wird nach der Methode der Emulsions-, Fällungs-, Suspensions-
35 oder Dispersionspolymerisation gearbeitet, so kann es vorteilhaft
sein, die Polymertröpfchen bzw. Polymerteilchen durch grenz-
flächenaktive Hilfsstoffe zu stabilisieren. Typischerweise
verwendet man hierzu Emulgatoren oder Schutzkolloide. Es kommen
anionische, nichtionische, kationische und amphotere Emulgatoren
40 in Betracht. Anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkyl-
benzolsulfonsäuren, sulfonierte Fettsäuren, Sulfosuccinate, Fett-
alkoholsulfate, Alkylphenolsulfate und Fettalkoholethersulfate.
Als nichtionische Emulgatoren können beispielsweise Alkylphenol-
ethoxylate, Primäralkoholethoxilate, Fettsäureethoxilate, Alka-
45 nolamidethoxilate, Fettaminethoxilate, EO/PO-Blockcopolymere und
Alkylpolyglucoside verwendet werden. Als kationische bzw. ampho-

tere Emulgatoren werden beispielsweise verwendet: Quaternisierte Aminalkoxylate, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine und Sulfobetaine.

Typische Schutzkolloide sind beispielsweise Cellulosederivate, 5 Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, 10 Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate, wie sie z.B. in DE 2 501 123 beschrieben sind.

Die Emulgatoren oder Schutzkolloide werden üblicherweise in 15 Konzentrationen von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eingesetzt.

Wird in wäßriger Lösung oder Verdünnung polymerisiert, so können die Monomere vor oder während der Polymerisation ganz oder teil- 20 weise durch Basen neutralisiert werden. Als Basen kommen beispielsweise Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat; Ammoniak; primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Ethylamin, Propylamin, Monoisopropylamin, Monobutylamin, 25 Hexylamin, Ethanolamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Tributylamin, Triethanolamin, Dimethoxyethylamin, 2-Ethoxyethylamin, 3-Ethoxypropylamin, Dimethylethanolamin, Diisopropylamin oder Morpholin in Frage.

30 Weiterhin können auch mehrbasische Amine zur Neutralisation eingesetzt werden, wie z.B. Ethylendiamin, 2-Diethylaminethylamin, 2,3-Diaminopropan, 1,2-Propylendiamin, Dimethylaminopropylamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, Polyethylenimin oder Polyvinylamin.

35 Vorzugsweise werden zur partiellen oder vollständigen Neutralisation der ethylenische ungesättigten Carbonsäuren vor oder während der Polymerisation Ammoniak, Triethanolamin und Diethanolamin eingesetzt.

40 Besonders bevorzugt werden die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren vor und während der Polymerisation nicht neutralisiert. Bevorzugt wird auch nach der Polymerisation kein Neutralisierungsmittel, abgesehen vom Alkanolamin B), zugesetzt. Die Durchführung der Polymerisation kann nach einer Vielzahl von Varianten 45 kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Üblicherweise legt man einen Teil der Monomeren gegebenenfalls in

einem geeigneten Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Emulgators, eines Schutzkolloids oder weiterer Hilfsstoffe vor, inertisiert, und erhöht die Temperatur bis zum Erreichen der gewünschten Polymerisationstemperatur. Es kann allerdings auch lediglich ein geeignetes Verdünnungsmittel vorgelegt sein. Innerhalb eines definierten Zeitraumes werden der Radikalinitiator, weitere Monomere und sonstige Hilfsstoffe, wie z.B. Regler oder Vernetzer jeweils gegebenenfalls in einem Verdünnungsmittel zudosiert. Die Zulaufzeiten können unterschiedlich lang gewählt werden. Beispielsweise kann man für den Initiatorzulauf eine längere Zulaufzeit wählen als für den Monomerzulauf.

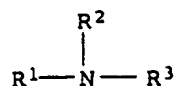
Wird das Polymerisat nach dem Verfahren einer Lösungspolymerisation in Wasser gewonnen, so ist üblicherweise keine Abtrennung des Lösungsmittels notwendig. Besteht dennoch der Wunsch, das Polymerisat zu isolieren, kann z.B. eine Sprühtrocknung durchgeführt werden.

Wird das Polymerisat nach der Methode einer Lösungs-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation in einem wasserdampf-flüchtigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hergestellt, so kann das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abgetrennt werden, um so zu einer wäßrigen Lösung oder Dispersion zu gelangen. Das Polymerisat kann von dem organischen Verdünnungsmittel auch durch einen Trocknungsprozeß abgetrennt werden.

Bevorzugt liegen die Polymerisate A) in Form einer wäßrigen Dispersion oder Lösung mit Feststoffgehalten von vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 65 Gew.-% vor.

Polymerisat A) kann auch durch Pfropfung von Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid bzw. einer Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthaltenden Monormischung auf eine Pfropfgrundlage erhalten werden. Geeignete Pfropfgrundlagen sind beispielsweise Monosaccharide, Oligosaccharide, modifizierte Polysaccharide und Alkylpolyglykolether. Solche Pfropfpolymerisate sind beispielsweise in DE 4 003 172 und EP 116 930 beschrieben.

Als Komponente B) werden Alkanolamine mit mindestens zwei OH-Gruppen eingesetzt. Bevorzugt sind Alkanolamine der Formel



I,

in der R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_{10} -Hydroxyalkylgruppe steht und R^2 und R^3 für eine C_1 - C_{10} -Hydroxyalkylgruppe stehen.

- 5 Besonders bevorzugt stehen R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine C_2 - C_5 -Hydroxyalkylgruppe und R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - C_5 -Alkylgruppe oder eine C_2 - C_5 -Hydroxyalkylgruppe.

- Als Verbindungen der Formel I seien z.B. Diethanolamin, Tri-
10 ethanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, Methyldi-
ethanolamin, Butyldiethanolamin und Methyldiisopropanolamin ge-
nannt. Besonders bevorzugt ist Triethanolamin.

- Zur Herstellung der formaldehydfreien Bindemittel werden das Po-
15 lymerisat A) und das Alkanolamin B) bevorzugt in einem solchen
Verhältnis zueinander eingesetzt, daß das Molverhältnis von
Carboxylgruppen der Komponente A) und der Hydroxylgruppen der
Komponente B) 20:1 bis 1:1, bevorzugt 8:1 bis 5:1 und besonders
bevorzugt 5:1 bis 1,7:1 beträgt (die Anhydridgruppen werden hier-
20 bei als 2 Carboxylgruppen berechnet).

Die Herstellung der formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittel er-
folgt z.B. einfach durch Zugabe des Alkanolamins zur wäßrigen
Dispersion oder Lösung der Polymerisate A).

- 25 Die Bindemittel enthalten vorzugsweise weniger als 1,5 Gew.-%,
insbesondere weniger als 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger
als 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als
0,3 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, bezogen auf die
30 Summe aus A) + B) eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleu-
nigers. Phosphor enthaltende Reaktionsbeschleuniger sind in
US 651 088 und US 583 086 genannt. Es handelt sich dabei ins-
besondere um Alkalimetallhypophosphite, -phosphite, -poly-
phosphate, -dihydrogenphosphate, Polyphosphorsäure, Hypophosphor-
35 säure, Phosphorsäure, Alkylphosphinsäure oder Oligomere bzw. Po-
lymere dieser Salze und Säuren.

- Die Bindemittel enthalten vorzugsweise keine Phosphor enthal-
ten Reaktionsbeschleuniger bzw. keine zur Reaktionsbeschleunigung
40 wirksame Mengen einer Phosphor enthaltenden Verbindung. Die
erfindungsgemäßen Bindemittel können einen Veresterungskatalysa-
tor enthalten, wie z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure
der Titanate oder Zirkonate. Die erfindungsgemäßen Bindemittel
können als Imprägnierungsmittel oder Beschichtungsmittel Verwen-
45 dung finden. Die erfindungsgemäßen Bindemittel können einziger
Bestandteil der Imprägnierungsmittel oder Beschichtungsmittel
sein. Die Imprägnierungsmittel oder Beschichtungsmittel können

jedoch auch noch weitere für die jeweilig beabsichtigte Verwendung geeignete Zusatzstoffe enthalten. In Betracht kommen z.B. Farbstoffe, Pigmente, Biozide, Hydrophobierungsmittel, Netzmittel, Plastifizierungsmittel, Verdickungsmittel, Haftverbesserer, 5 Reduktionsmittel und Umesterungskatalysatoren.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel haben nach Trocknung (bei 50°C, Dauer 72 Stunden) zu einem Film der Dicke 0,3 bis 1 mm und anschließender 15 minütiger Härtung bei 130°C an der Luft vorzugsweise einen Gelgehalt über 50 Gew.-%, besonders bevorzugt über 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt über 70 Gew.-%.

Nach Abschluß der Härtung werden die gehärteten Filme 48 Stunden in Wasser bei 23°C gelagert. Lösliche Anteile verbleiben dabei im 15 Wasser. Der Film wird dann bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Das Gewicht entspricht dem Gelgehalt in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht vor Abtrennung der flüchtigen Anteile. Gewichtskonstanz ist erreicht, wenn über die Gewichtsabnahme über einen Zeitraum von 3 Stunden weniger als 0,5 ins- 20 besondere weniger als 0,1 Gew.-% beträgt.

Die Bindemittel werden für die Herstellung von Formkörpern aus Fasern, Schnitzeln oder Spänen verwendet und können weitere Zusatzstoffe z.B. Insektizide, Fungizide oder Füllstoffe, Hydrophobierungsmittel, wie Silikonöle, Paraffine, Wachse, Fettseifen, 25 Wasserretentionsmittel, Netzmittel, Flammenschutzmittel, wie Borate und Aluminiumhydroxyd enthalten. Bei den Schnitzeln, Spänen oder Fasern kann es sich um solche aus nachwachsenden Rohstoffen oder um synthetische oder natürliche Fasern, z.B. aus Kleiderabfällen 30 handeln. Als nachwachsende Rohstoffe seien insbesondere Sisal, Jute, Flachs, Kokosfasern, Bananenfaser, Hanf und Kork genannt. Besonders bevorzugt sind Holzfasern oder Holzspäne.

Die Formkörper haben bevorzugt eine Dichte von 0,4 bis 1,0 g/cm³ 35 bei 23°C.

Als Formkörper kommen Platten in Betracht. Die Dicke der Platten beträgt im allgemeinen mindestens 1 mm, vorzugsweise mindestens 2 mm. In Betracht kommen auch Automobilinnenteile, z.B. Türinnen- 40 verkleidungen, Armaturent Träger, Hutablagen.

Die Gewichtsmenge des verwendeten Bindemittels beträgt im allgemeinen 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% (Bindemittel fest, berechnet als Summe A) + B)), bezogen auf die Fasern, 45 Schnitzel und Späne.

Die Fasern, Schnitzel oder Späne können direkt mit dem Bindemittel beschichtet werden oder mit dem wäßrigen Bindemittel gemischt werden. Die Viskosität des wäßrigen Bindemittels wird vorzugsweise (insbesondere bei der Herstellung von Formkörpern aus Holzfasern oder Holzspänen) auf 10 bis 10 000, besonders bevorzugt auf 50 bis 1 500 und ganz besonders bevorzugt auf 100 bis 1 000 mPa·s (DIN 53019, Rotationsviskosimeter bei 41 sec⁻¹) eingestellt.

- 10 Die Mischung aus Fasern, Schnitzeln und Spänen und dem Bindemittel kann z.B. bei Temperaturen von 10 bis 150°C vorgetrocknet werden und anschließend zu den Formkörpern, z.B. bei Temperaturen von 50 bis 300°C, vorzugsweise 100 bis 250°C und besonders bevorzugt 140 bis 225°C und Drücken von im allgemeinen 2 bis 1000 bar, 15 vorzugsweise 10 bis 750 bar, besonders bevorzugt 50 bis 500 bar zu den Formkörpern verpreßt werden.

- Die Bindemittel eignen sich insbesondere zur Herstellung von Holzwerkstoffen wie Holzspanplatten und Holzfaserverplatten (vgl. 20 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1976, Band 12, S. 709-727), die durch Verleimung von zerteiltem Holz wie z.B. Holzspänen und Holzfasern hergestellt werden können. Die Wasserfestigkeit von Holzwerkstoffen kann erhöht werden, indem man dem Bindemittel eine handelsübliche wäßrige Paraffindispersion oder andere Hydrophobierungsmittel zusetzt, bzw. diese 25 Hydrophobierungsmittel vorab oder nachträglich den Fasern, Schnitzeln oder Spänen zusetzt.

- Die Herstellung von Spanplatten ist allgemein bekannt und wird 30 beispielsweise in H.J. Deppe, K. Ernst Taschenbuch der Spanplattentechnik, 2. Auflage, Verlag Leinfelden 1982, beschrieben.

- Es werden bevorzugt Späne eingesetzt, deren mittlere Spandicke im Mittel bei 0,1 bis 2 mm, insbesondere 0,2 bis 0,5 mm liegt, und 35 die weniger als 6 Gew.-% Wasser enthalten. Das Bindemittel wird möglichst gleichmäßig auf die Holzspäne aufgetragen, wobei das Gewichts-Verhältnis Bindemittel:Holzspäne bezogen auf den Feststoff (berechnet als A) + B) vorzugsweise 0,02:1 bis 0,3:1 beträgt. Eine gleichmäßige Verteilung läßt sich beispielsweise erreichen, indem man das Bindemittel in feinverteilter Form auf die 40 Späne aufsprüht.

- Die beleimten Holzspäne werden anschließend zu einer Schicht mit möglichst gleichmäßiger Oberfläche ausgestreut, wobei sich die 45 Dicke der Schicht nach der gewünschten Dicke der fertigen Spanplatte richtet. Die Streuschicht wird bei einer Temperatur von z.B. 100 bis 250°C, bevorzugt von 140 bis 225°C durch Anwendung

von Drücken von üblicherweise 10 bis 750 bar zu einer maßhaltigen Platte verpreßt. Die benötigten Preßzeiten können in einem weiten Bereich variieren und liegen im allgemeinen zwischen 15 Sekunden bis 30 Minuten.

5

Die zur Herstellung von mitteldichten Holzfasерplatten (MDF) aus den Bindemitteln benötigten Holzfasern geeigneter Qualität können aus rindenfreien Holzschnitzeln durch Zermahlung in Spezialmühlen oder sogenannten Refinern bei Temperaturen von ca. 180°C herge-

10 stellt werden.

Zur Beleimung werden die Holzfasern im allgemeinen mit einem Luftstrom aufgewirbelt und das Bindemittel in den so erzeugten Fasernstrom eingedüst ("Blow-Line" Verfahren). Das Verhältnis Holzfasern zu Bindemittel bezogen auf den Trockengehalt bzw. Feststoffgehalt beträgt üblicherweise 40:1 bis 3:1, bevorzugt 20:1 bis 4:1. Die beleimten Fasern werden in dem Fasernstrom bei Temperaturen von z.B. 130 bis 180°C getrocknet, zu einem Faser-

20 oder Formkörpern verpreßt.

Die beleimten Holzfasern können auch, wie z.B. in DE-OS 2 417 243 beschrieben, zu einer transportablen Fasermatte verarbeitet werden. Dieses Halbzeug kann dann in einem zweiten, zeitlich und räumlich getrennten Schritt zu Platten oder Formteilen, wie z.B. Türinnenverkleidungen von Kraftfahrzeugen weiterverarbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel eignen sich weiterhin zur Herstellung von Sperrholz- und Tischlerplatten nach den allgemein bekannten Herstellverfahren.

Auch andere Naturfaserstoffe wie Sisal, Jute, Hanf, Flachs, Kokosfasern, Bananenfasern und andere Naturfasern können mit den Bindemitteln zu Platten und Formkörpern verarbeitet werden. Die Naturfaserstoffe können auch in Mischungen mit Kunststofffasern, z.B. Polypropylen, Polyethylen, Polyester, Polyamide oder Polyacrylnitril verwendet werden. Diese Kunststofffasern können dabei auch als Cobindemittel neben dem erfindungsgemäßen Bindemittel fungieren. Der Anteil der Kunststofffasern beträgt dabei bevorzugt weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf alle Späne, Schnitzel oder Fasern. Die Verarbeitung der Fasern kann nach dem bei den Holzfasерplatten praktizierten Verfahren erfolgen. Es können aber auch vorgeformte Naturfasermatten mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln imprägniert werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines Benetzungshilfsmittels. Die imprägnierten Mat-

ten werden dann im bindemittelfeuchten oder vorgetrockneten Zustand z.B. bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C und Drücken zwischen 10 und 100 bar zu Platten oder Formteilen verpreßt.

- 5 Die erfindungsgemäß erhaltenen Formkörper haben eine geringe Wasseraufnahme, eine niedrige Dickenquellung nach Wasserlagerung, eine gute Festigkeit und sind formaldehydfrei.

Beispiele

10

Abkürzungen: AS = Acrylsäure, MS = Maleinsäure

Bindemittel A:

- 15 200 g einer wäßrigen Lösung eines Copolymerisates aus 80 AS/20 MS (Feststoffgehalt 44,5 %, pH 0,8; M_w 160 000) werden gemischt mit 27 g Triethanolamin

pH-Wert: 3,4

- 20 Viskosität: 9 000 mPa·s (bei 250 sec⁻¹ im Contraves Rheomat, DIN-Meßsystem 108)

Aktive Inhaltsstoffe: 52,4 Gew.-% (aktive Inhaltsstoffe sind alle Inhaltsstoffe außer Wasser)

- 25 Gelanteil:

Von der Mischung wird eine derart berechnete Menge in eine Silikonform (15 x 7 x 0,5 cm) gegossen und bei 50°C (72 Stunden) getrocknet, so daß die Dicke des entstehenden Filmes zwischen ca.

- 30 0,3 und 0,7 mm liegt.

Etwa 1 g des so hergestellten Films werden 15 min bei 130°C an der Luft gehärtet. Der gehärtete Film wird 48 h in destilliertem Wasser bei 23°C gelagert.

35

Aus dem Gewicht des wassergelagerten Films nach Rücktrocknung bis zur Gewichtskonstanz im Verhältnis zum ursprünglichen Gewicht des Films wird der Gelanteil berechnet. Er beträgt im vorliegenden Beispiel 89 %.

40

Bindemittel B:

200 g einer wäßrigen Lösung eines Copolymerisates aus 80 AS/20 MS (Feststoffgehalt 44,5 %, pH 0,8; M_w 160 000) werden gemischt mit

- 45 18 g Triethanolamin

pH-Wert: 3,0

Viskosität: 7 900 mPa·s (bei 250 sec⁻¹ im Contraves Rheomat, DIN-Meßsystem 108)

Aktive Inhaltsstoffe: 49 Gew.-%

5 Gelanteil: 83 %

Bindemittel C:

200 g einer wäßrigen Lösung eines Copolymerisates aus 55 AS/45 MS
10 (Feststoffgehalt 50,0 %, pH 0,8; M_w 3 000) werden gemischt mit
30 g Triethanolamin

pH-Wert: 3,4

Viskosität: 580 mPa·s

15 Aktive Inhaltsstoffe: 58,8 Gew.-%

Gelanteil: 55 %

Bindemittel D:

20 Es wird eine Mischung hergestellt aus 8 g Polyacrylsäure (K-Wert
des Na-Salzes in Wasser bei 25°C = 110), 3 g 2-Hydroxymethylbutan-
diol-1,4 und 40 g Wasser

pH-Wert: 1,9

25 Viskosität: 130 mPa·s

Aktive Inhaltsstoffe: 22 Gew.-%

Bindemittel E

30 Aus 100 g Polyacrylsäure (M_w = 10 000, Neutralisationsgrad 25 %, NaOH), 10 g Triethanolamin und 5 g Natriumhypophosphit wird eine 40 %ige wäßrige Lösung hergestellt.

pH: 4,5

35 Viskosität: 130 mPa·s

Aktive Inhaltsstoffe: 40 Gew.-%

Gelanteil: 0 %

Bindemittel F (entspricht Beispiel 9 Probe 24 aus EP 651 088):

40

Aus 100 g eines Poly(acrylsäure/maleinsäure)copolymers
55 AS/28 MS, hergestellt in Gegenwart von 17 Gew.-% Na-hypophosph-
hit als Kettenträger (25 mol-% NaOH Neutralisation) und 17 g Tri-
ethanolamin wird eine wäßrige Lösung hergestellt.

45

pH-Wert: 4,7
Viskosität: 44 mPa·s
Aktive Inhaltsstoffe: 45 Gew.-%
Gelanteil: 0 %

5

Herstellung der Spanplatten:

In einem Taumelmischer werden zu 100 g Holzspänen innerhalb von 1 min soviel von der angegebenen Bindemittellösung zugegeben, daß
10 der Gewichtsanteil der aktiven Inhaltsstoffe des Bindemittels bezogen auf das Trockengewicht der Holzspäne 10 % beträgt.

Nach einer Mischzeit von 2 min werden die mit Bindemittel imprägnierten Holzspäne in eine 20 x 20 cm große Preßform gestreut und
15 vorverdichtet. Anschließend werden die Späne 10 min mit einer Laborpresse bei einem Preßdruck von 50 bar und einer Pressentemperatur von 190°C zu einer Spanplatte mit einer Dichte von ca. 0,6 bis 0,9 g/cm³ und einer Dicke zwischen 6 und 8 mm verpreßt.

20 Prüfung der Spanplatten:

Die Biegefestigkeit der Spanplatten wird gemäß DIN 52362 bestimmt.

25 Wasseraufnahme:

Prüfkörper der Größe 2,5x2,5 cm werden 24 h bei 23°C in Wasser gelagert. Durch Auswiegen der Platten nach Abtupfen des oberflächlich anhängenden Wassers wird die prozentuale Gewichtszunahme der
30 Platten bestimmt.

Dickenquellung:

Ebenso wird die prozentuale Zunahme der Plattendicke infolge der
35 Wasserlagerung mittels einer Schieblehre bestimmt.

40

45

Prüfergebnisse

5	Binde- mittel	Anwendungskonzen- tration, aktive Inhaltstoffe	Biege- festigkeit	Wasserauf- nahme	Dicken- quellung
		Gew. - %	N/mm ²	%	%
10	A	45	24	38	27
	B	45	22	33	25
	C	45	23	46	25
	D*	22	21	67	30
	E*	20	21	110	50
	F*	45	17	105	56

15 * zum Vergleich

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung eines formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittels,
5 enthaltend
 - A) ein durch radikalische Polymerisation erhaltenes Polyme-
10 risat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch
 ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch
 ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen
 eine Anhydridgruppe bilden können, besteht und
 - B) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen,
15 als Bindemittel für Fasern, Schnitzel oder Späne zur Herstel-
 lung von Formkörpern.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
20 Fasern, Schnitzel oder Späne aus nachwaschenden Rohstoffen
 bestehen.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
25 daß es sich bei den Fasern um natürliche oder synthetische Fa-
 sern oder deren Mischungen handelt.
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß es sich um Holzfasern oder Holzspäne handelt.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
30 zeichnet, daß es sich um Formkörper mit einer Mindestdicke
 von 1 mm handelt.
6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß es sich um Holzspanplatten handelt.
- 35 7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß die Gewichtsmenge des Bindemittels (berechnet
 als Gewichtssumme aus A) + B) von 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen
 auf die Fasern, Schnitzeln oder Späne beträgt.
40

8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel weniger als 1,5 Gew.-% (bezogen auf A) + B)) eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers enthält.
- 5 9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A) zu 5 bis 100 Gew.-% aus Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid aufgebaut ist.
- 10 10. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Alkanolamin um eine Verbindung



handelt, in der R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_{10} -Hydroxyalkylgruppe steht und R^2 und R^3 für eine C_1 - C_{10} -Hydroxyalkylgruppe stehen.

- 20 11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Alkanolamin um Triethanolamin handelt.
- 25 12. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Carboxylgruppen und Säureanhydridgruppen (1 Säureanhydridgruppe berechnet als 2 Carboxylgruppen) von A) zu den Hydroxylgruppen von B) 20:1 bis 1:1 beträgt.
- 30 13. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Bindemittel nach 15 minütiger Trocknung bei 130°C einen Gelgehalt von größer 50 Gew.-% hat.
- 35 14. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 als Bindemittel für Form von Fasern, Schnitzeln oder Spänen verwendet wird.
- 40 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern, Schnitzel oder Späne mit dem Bindemittel beschichtet oder gemischt werden und bei Temperaturen zwischen 50 und 300°C und Drücken zwischen 2 und 1000 bar zu den Formkörpern verpreßt werden.

16. Formkörper, erhältlich durch Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.

17. Formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel, enthaltend

5

A) ein durch radikalische Polymerisation erhaltenes Polymerisat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, besteht und

10

B) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen,

wobei das wäßrige Bindemittel weniger als 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A) + B), eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers enthält.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 97/00768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L57/00 C08F8/30 C08K5/17 B27N1/02 B05D1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08L C08F C08K B27N C09J B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 864 151 C (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 22 January 1953 see page 2, line 36; claims ---	17
X	DE 17 20 712 A (FARBENFABRIKEN) 8 July 1971 see page 3, paragraph 1; tables ---	1,17
X	DE 23 57 951 A (BASF AG) 28 May 1975 see claims; tables ---	17
X	DD 247 456 A (VEB LEUNA WERKE "WALTER ULBRICHT") 8 July 1987 see example 2 --- -/--	17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 June 1997

Date of mailing of the international search report

11.06.97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 97/00768

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 51 132 295 A (NOK CORP) 17 November 1976 see claims ---	1-4, 8-12,14, 16,17
X	JP 56 104 905 A (NIPPON ZEON CO LTD;OTHERS: 01) 21 August 1981 see claims ---	17
X	JP 02 051 531 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD) 21 February 1990 see claims ---	1-3, 7-11,14, 16,17
X	DE 22 14 450 A (ETHYLENE-PLASTIQUE SA) 5 October 1972 see examples 13,14,17 ---	1-17
X	NL 7 407 556 A (BORDEN INC) 9 December 1974 see example V -----	17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. J Application No
PCT/EP 97/00768

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 864151 C		NONE	
DE 1720712 A	08-07-71	BE 721092 A FR 1580038 A	03-03-69 29-08-69
DE 2357951 A	28-05-75	FR 2251634 A GB 1480368 A US 3985504 A	13-06-75 20-07-77 12-10-76
DD 247456 A		NONE	
JP 51132295 A	17-11-76	NONE	
JP 56104905 A	21-08-81	JP 1489734 C JP 63039602 B	07-04-89 05-08-88
JP 02051531 A	21-02-90	NONE	
DE 2214450 A	05-10-72	GB 1366081 A BE 780965 A FR 2130561 A NL 7203882 A,B, US 3784396 A	11-09-74 17-07-72 03-11-72 27-09-72 08-01-74
NL 7407556 A	09-12-74	US 3857803 A AU 6398273 A GB 1449940 A	31-12-74 03-07-75 15-09-76

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 97/00768

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L57/00 C08F8/30 C08K5/17 B27N1/02 B05D1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08L C08F C08K B27N C09J B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 864 151 C (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 22. Januar 1953 siehe Seite 2, Zeile 36; Ansprüche ---	17
X	DE 17 20 712 A (FARBENFABRIKEN) 8. Juli 1971 siehe Seite 3, Absatz 1; Tabellen ---	1, 17
X	DE 23 57 951 A (BASF AG) 28. Mai 1975 siehe Ansprüche; Tabellen ---	17
X	DD 247 456 A (VEB LEUNA WERKE "WALTER ULBRICHT") 8. Juli 1987 siehe Beispiel 2 ---	17
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * "B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie zugeführt)
 - * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juni 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11. 06. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 97/00768

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 51 132 295 A (NOK CORP) 17.November 1976 siehe Ansprüche ---	1-4, 8-12,14, 16,17
X	JP 56 104 905 A (NIPPON ZEON CO LTD;OTHERS: 01) 21.August 1981 siehe Ansprüche ---	17
X	JP 02 051 531 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD) 21.Februar 1990 siehe Ansprüche ---	1-3, 7-11,14, 16,17
X	DE 22 14 450 A (ETHYLENE-PLASTIQUE SA) 5.Oktober 1972 siehe Beispiele 13,14,17 ---	1-17
X	NL 7 407 556 A (BORDEN INC) 9.Dezember 1974 siehe Beispiel V -----	17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 97/00768

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 864151 C		KEINE	
DE 1720712 A	08-07-71	BE 721092 A FR 1580038 A	03-03-69 29-08-69
DE 2357951 A	28-05-75	FR 2251634 A GB 1480368 A US 3985504 A	13-06-75 20-07-77 12-10-76
DD 247456 A		KEINE	
JP 51132295 A	17-11-76	KEINE	
JP 56104905 A	21-08-81	JP 1489734 C JP 63039602 B	07-04-89 05-08-88
JP 02051531 A	21-02-90	KEINE	
DE 2214450 A	05-10-72	GB 1366081 A BE 780965 A FR 2130561 A NL 7203882 A,B, US 3784396 A	11-09-74 17-07-72 03-11-72 27-09-72 08-01-74
NL 7407556 A	09-12-74	US 3857803 A AU 6398273 A GB 1449940 A	31-12-74 03-07-75 15-09-76